



JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: November 15, 2000

Application Number: 2000-347869
[ST.10/C] : [JP2004-347869]

Applicant(s): JFE STEEL CORPORATION

June 13, 2006

Commissioner,
Japan Patent Office

Makoto NAKAJIMA
Certification No. 2006-3043159

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 0 年 1 1 月 1 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 0 - 3 4 7 8 6 9
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
the country code and number
of your priority application,
may be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 0 - 3 4 7 8 6 9

願 人 J F E ス チ ール 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 6 年 6 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 嶋



出証番号 出証特 2 0 0 6 - 3 0 4 3 1 5 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 00J01281

【提出日】 平成12年11月15日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B09C 1/08
C02F 1/70

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

【氏名】 中丸 裕樹

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

【氏名】 宮澤 晴彦

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

【氏名】 加藤 嘉英

【特許出願人】

【識別番号】 000001258

【氏名又は名称】 川崎製鉄株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】

【識別番号】 100090217

【弁理士】

【氏名又は名称】 三和 晴子

【電話番号】 3864-4498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712299

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 汚染土壌、汚染地下水、汚染空気の無害化方法および有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン用鉄粉

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リン：0.03～2質量%および／またはイオウ：0.03～2質量%を含有する鉄粉を用いて土壌中および／または地下水中の有機ハロゲン化合物の脱ハロゲンを行うことを特徴とする汚染土壌および／または汚染地下水の無害化方法。

【請求項 2】

リン：0.03～2質量%および／またはイオウ：0.03～2質量%を含有する鉄粉を用いて空気中の有機ハロゲン化合物の脱ハロゲンを行うことを特徴とする汚染空気の無害化方法。

【請求項 3】

リン：0.03～2質量%および／またはイオウ：0.03～2質量%を含有することを特徴とする有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン用鉄粉。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、人体に有害な有機ハロゲン化合物からハロゲンを脱離して無害化する方法、特に汚染土壌、地下水または空気に含まれる該有機ハロゲン化合物を無害化する方法および有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン用鉄粉に関する。

【0002】

【従来の技術】

人体に有害な有機ハロゲン化合物により汚染された土壌、地下水を無害化する方法は、（１）汚染土壌、汚染地下水を現状維持したまま処理する方法（原位置分解法）、（２）汚染土壌中の気体または汚染地下水を一旦地上に引き上げて処理する方法（原位置抽出後処理法）、（３）汚染土壌を掘削して処理する方法（掘削除去法）に分類される。

【0003】

従来から、有害な有機ハロゲン化合物の脱ハロゲンを行い、無害化するに際し、鉄粉を還元剤に用いる方法が提案されている。例えば、土壤内に鉄粉分散層を形成し、これに地下水等を接触させ、有機ハロゲン化合物を無害化する土壤および土壤水分の浄化方法（特開平10-263522号公報）や、土壤または掘削した土壤に鉄粉を添加混合して、有機塩素系化合物を分解して土壤を浄化する方法（特開平11-235577号公報）が提案されている。

【0004】

前者の公報には、土壤中の酸素により鉄表面に酸化物が生成し、鉄粉の還元力が低下することが記載され、そのために、還元性物質を土壤中に散布して、鉄粉近傍の脱酸素を図ることが記載されている。つまり、鉄粉は還元力の持続性に問題があることが示されている。

【0005】

後者の方法では、炭素を0.1重量%以上含有し、比表面積が $500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上で、 $150\text{ }\mu\text{m}$ のふるい通過分が50重量%以上の粒度である、結晶構造としてパーライト組織を有する海綿状鉄が使用されているが、成分が最適化されていないため、脱ハロゲン化が十分でない場合がある。

【0006】

また、排水中のリン化合物を効率よく除去できる鉄粉として、リン、イオウまたはホウ素を0.020～0.5重量%含有する鉄粉が提案されている（特開平12-80401号公報）。該鉄粉は特定元素を微量含有するために、鉄の排水への溶出速度が早く、リン化合物の除去性能が高い。しかしながら、その狙いとする効果は鉄の溶出速度を速めることで、排水中のリン除去を促進することである。すなわち、溶出した鉄イオンと排水中のリン酸態リンとの間で溶解度積の小さいリン酸鉄などの難溶性の化合物を形成させて、排水中のリンを沈殿除去するものであり、鉄表面で有害物質を還元分解する技術とは、利用する化学反応が原理的に全く異なるものである。また、該公報には土壤、地下水への適用が記載されていない。

【0007】

さらに、土壤および／または地下水中の有機塩素化合物を効率よく除去できる

鉄粉として、銅を 0.1～10 重量%含有する鉄粉が提案されている（特開 2000-5740 号公報）。しかし、銅は有害金属であり、二次汚染の危険性がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

一般に、排水の場合より汚染源の特定が困難な地下水の場合は、一段と重大な被害をもたらすことがあるので、汚染地下水の迅速な無害化、還元剤の活性の持続等の要求が一層強い。また土壌中、空気中には、排水、地下水の場合と異なり、気体の有機ハロゲン化合物が存在するので、これの効率的な無害化方法の確立が求められている。そこで、本発明では有機ハロゲン化合物を迅速に分解する方法と、これに適した鉄粉を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、リン：0.03～2 質量%および／またはイオウ：0.03～2 質量%を含有する鉄粉を用いて土壌中および／または地下水中の有機ハロゲン化合物の脱ハロゲンを行うことを特徴とする汚染土壌および／または汚染地下水の無害化方法である。

【0010】

また、本発明は、リン：0.03～2 質量%および／またはイオウ：0.03～1 質量%を含有する鉄粉を用いて空気中の有機ハロゲン化合物の脱ハロゲンを行うことを特徴とする汚染空気の無害化方法である。

【0011】

また、本発明は、リン：0.03～2 質量%および／またはイオウ：0.03～2 質量%を含有することを特徴とする有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン用鉄粉である。

【0012】

上記した鉄粉は水アトマイズ法で製造された鉄粉であるのが好ましく、用途に応じて、水アトマイズのままで使用しても良いし、水アトマイズ法で製造された鉄粉を仕上還元して得られた鉄粉を用いても良い。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

本発明者は鉄粉にリンおよび／またはイオウを適当量、意図的に含有させた場合に、有害な有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン（還元）が促進され、有機ハロゲン化合物の無害化が促進されかつ徹底されることに着眼し、本発明を完成するに至ったものである。リンおよび／またはイオウの添加が効果を示す理由は、いまだ完全に解明された訳ではないが、おそらくリンおよび／またはイオウを主成分とする無機化合物が鉄粉の表面に偏析し、その場所が局部カソードとして作用することにより局部電池反応を促進しているものと推察される。

【 0 0 1 4 】

なお、該局部電池反応は鉄粉表面上にアノードとカソードが形成され、アノードでは鉄の酸化が、カソードでは有害な有機ハロゲン化合物の還元が起こることを言う。該還元により、脱ハロゲンされた無害な有機化合物が生成されるため、汚染土壌、汚染地下水、汚染空気は無害化になるものと推定される。

【 0 0 1 5 】

本発明が適用できる有機ハロゲン化合物は分子中に塩素などのハロゲンが結合したものであり、例えば、トリクロロエチレン（T C Eと略記することがある）、テトラクロロエチレン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、ジクロロエチレン、ジクロロエタン、ジクロロメタン、四塩化炭素等の揮発性の有機ハロゲン化合物が主であるが、P C B, ダイオキシン等も対象とすることができる。

有機ハロゲン化合物は通常タンク、排水溝等から漏洩し、土壌に浸透して滞留するが、一部は土壌水分や地下水に僅かずつ溶解して存在し、他の一部は土壌中、空気中に気体で存在する。

【 0 0 1 6 】

有機ハロゲン化合物は鉄粉により還元されて、非ハロゲン化合物のような無害な化合物とハロゲン化水素に変わる。例えばT C Eは鉄粉表面で電子を受け取り（還元され）、 β 脱離によりクロロアセチレンなどの中間体を經由して、アセチレンのような塩素を含まない化合物に変化して無害化される。あるいは、さらに

還元が進む場合もあるが、いずれにしても鉄粉表面で電子を受け取る（還元される）ことを契機として反応が進み、結果として無害な化合物に変化する。

【0017】

鉄粉中のリンおよびイオウは耐食性を劣化させる元素であり、特殊用途の場合を除き、通常は0.03質量%未満に制御されるが、本発明に使用される鉄粉は、通常量より多量の0.03～2質量%のリンおよび／またはイオウを含有する特殊品である。リンおよび／またはイオウを多量に含有するため、局部電池反応が促進され、脱ハロゲンが促進されるものと推定される。鉄粉はその他の不純物を含有していても、脱ハロゲンの促進には支障にならない。

【0018】

本発明の鉄粉は相当量のリンおよび／またはイオウを含有する溶鋼を水アトマイズして製造されることが好ましい。さらに、アトマイズの際に形成された表面酸化皮膜を乾燥水素気流中で還元処理したものをを用いても良い。また、高濃度のイオウを含有する快削鋼の切り屑も使用できる。

【0019】

本発明の鉄粉の平均粒径は用途によって好適値が異なる。透過性の浄化壁などに充填して地下水の汚染を浄化するような場合には、眼詰まりを防止する観点から、余り細かいものは好ましくない。50%以上が目開き150 μ mのふるいにかかるような粒径のものが好ましい。また、不飽和帯の土壌や、掘削された土壌に混ぜるような用途には50%以上が目開き150 μ mのふるいを通過するような粒径のものが好ましい。

【0020】

本発明の鉄粉は、従来公知の方法で、汚染土壌、汚染地下水、汚染空気に適用される。例えば、汚染土壌および／または汚染地下水に対しては、鉄粉または鉄粉のスラリーを散布、混合、圧入等の手段により適用し、鉄粉と有機ハロゲン化合物が接触するようにすればよい。土壌の含水率は40質量%以上であるのが好ましい。その際、還元促進物質などを併用してもよい。

【0021】

掘削された汚染土壌に適用する場合も同様に、含水率、土質、土圧などを考慮

して鉄粉または鉄粉のスラリーを散布、混合、圧入等の手段により適用し、鉄粉と有機ハロゲン化合物が接触するようにすればよい。掘削土壌が粘性で大粒径の場合は、土壌を予め粉碎して小粒径にしてから、鉄粉を適用するのが好ましい。鉄粉を添加した透過性の地中の層に地下水を通過させてもよい。

【0022】

鉄粉の土壌、地下水に対する使用量は、汚染土壌の無害化処理方法のタイプ、汚染度合い等により適宜決定される。(1) 汚染土壌、汚染地下水を現場で直接処理する方法の場合は、一般的には0.1～10質量%、好ましくは0.5～5質量%である。(2) 汚染地下水を現場から汲み上げて(抽出)処理する方法の場合は、一般的には0.1～10質量%、好ましくは0.5～5質量%である。

(3) 汚染土壌を掘削して処理する方法の場合は、一般的には0.1～10質量%、好ましくは0.5～5質量%である。鉄粉は無害であり、土壌、地下水に残留しても格別問題がない。

【0023】

本発明の鉄粉を汚染空気に適用する場合は、例えば、鉄粉を入れた容器に該空気を通過させ、接触さればよい。その場合、鉄粉表面が湿潤されている必要があるが、吸着水があれば良く、単分子層以上の水分子層が形成されているのが好ましい。空気の湿度は50%以上であるのが好ましい。容器には、鉄粉の他に充填剤、還元促進物質などを混合してもよい。

【0024】

【実施例】

(実施例1～7、比較例1～2)

[鉄粉の製造]

リンおよび／またはイオウを添加して成分調整された溶鋼を水アトマイズして水アトマイズ鉄粉を製造した。この状態でそのまま使用する場合と、さらに以下に示す工程で仕上げ還元した鉄粉を用いた。

該水アトマイズ鉄粉を水素雰囲気中、900℃で1時間仕上げ還元し、解砕、分級した。なお、還元の際に、脱炭され、焼鈍される。

アトマイズ鉄粉、仕上還元後の鉄粉の両者とも平均粒径70 μ m、BET法に

よる比表面積 $0.01 \sim 0.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ のものを無害化处理に用いた。鉄粉中のリンおよびイオウ含有量を表 1 に示した。

【0025】

[脱ハロゲン化]

100 ml のガラスバイアル瓶 5 本に、それぞれ $40 \text{ mg} / \text{l}$ の炭酸カルシウム、 $80 \text{ mg} / \text{l}$ の亜硫酸ナトリウム、 $5 \text{ mg} / \text{l}$ の TCE 水溶液 50 ml を入れ、さらに表 1 に示した鉄粉 5 g を入れ、フッ素樹脂シール付きのブチルゴム栓とアルミキャップを用いて封入した。 $23 \pm 2^\circ \text{C}$ に管理した恒温室内で、該バイアル瓶の鉛直軸方向に 180 rpm で震とうした。震とう開始後、所定時間毎にそれぞれの瓶のヘッドスペースの気体 TCE の濃度をガス検知管を用いて分析し、水溶液中の濃度を算出した。一度開栓した瓶はその後の分析には供しない。

【0026】

[TCE 分解速度]

水溶液中の TCE 濃度を測定し、横軸に時間、縦軸に初期濃度で除した TCE 濃度をプロットし、その傾斜から TCE 分解の一次速度定数 (h^{-1}) を求めた。該定数を表 1 に示した。

【0027】

【表 1】

表 1

	鉄粉の元素含有量 (質量%)		鉄粉の 製造法	鉄 粉 の 仕上還元	TCE分解の 一次速度定数 (hr ⁻¹)
	リン	イオウ			
実施例 1	0.09	0.006	アトマイズ	なし	0.08
実施例 2	0.50	0.03	アトマイズ	なし	0.09
実施例 3	1.00	0.04	アトマイズ	なし	0.10
実施例 4	0.15	0.2	アトマイズ	なし	0.06
実施例 5	0.10	0.01	アトマイズ	あり	0.07
実施例 6	0.01	0.94	アトマイズ	あり	0.09
実施例 7	0.01	0.1	アトマイズ	あり	0.04
比較例 1	0.016	0.014	アトマイズ	なし	0.001
比較例 2	0.016	0.014	アトマイズ	あり	0.02

【0028】

実施例 1 と比較例 1 の対比または実施例 5 と比較例 2 の対比から、リンの含有量が多いものが優れていることが分かる。実施例 6 と比較例 2 の対比から、イオウの含有量が多いものが優れていることが分かる。また、実施例 5 と実施例 1 の対比から、仕上還元すると仕上還元しない場合に比べ優れていることが分かる。

【0029】

【発明の効果】

従来の鉄粉を利用する有機ハロゲン化合物の脱ハロゲンによる無害化処理方法

に比べ、脱ハロゲン化速度が早く、無害化が促進され、かつ有害な重金属成分の添加がないので、汚染土壌、汚染地下水、汚染空気の浄化の実用化に適した無害化処理方法である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 汚染土壌、地下水、空気中の有害な有機ハロゲン化合物を迅速に脱ハロゲンして無害化する方法とそのために使用する鉄粉の提供。

【解決手段】 リン：0.03～2質量%および／またはイオウ：0.03～2質量%を含有する鉄粉を、汚染土壌、地下水、空気中の有害な有機ハロゲン化合物と接触させ、リンおよび／またはイオウの添加による局部電池反応を促進し、脱ハロゲンを促進することにより無害化を迅速に達成する方法と前記鉄粉。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 0 - 3 4 7 8 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 5 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 3 日
[変更理由] 新規登録
住 所 兵庫県神戸市中央区北本町通 1 丁目 1 番 2 8 号
氏 名 川崎製鉄株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号
氏 名 J F E スチール株式会社